

553397

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 10 月 28 日 (28.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/091779 A1

(51) 国際特許分類: B01J 27/057, 37/16,
C07C 57/05, 51/215, 255/08, 253/24

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005264

(22) 国際出願日: 2004 年 4 月 13 日 (13.04.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-112137 2003 年 4 月 16 日 (16.04.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東亜合成
株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒105-8419
東京都 港区 西新橋一丁目 1 4 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 屠新林 (TU, Xin-
lin) [JP/JP]; 〒455-0027 愛知県 名古屋市 港区 船見町
1 番地の 1 東亜合成株式会社内 Aichi (JP). 住田 勇
一 (SUMIDA, Yuuichi) [JP/JP]; 〒455-0027 愛知県 名
古屋市 港区 船見町 1 番地の 1 東亜合成株式会社内
Aichi (JP). 高橋 衛 (TAKAHASHI, Mamoru) [JP/JP]; 〒
455-0027 愛知県 名古屋市 港区 船見町 1 番地の 1 東亜

合成株式会社内 Aichi (JP). 新妻 裕志 (NIIDUMA, Hi-
roshi) [JP/JP]; 〒455-0027 愛知県 名古屋市 港区 船見
町 1 番地の 1 東亜合成株式会社内 Aichi (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が
可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,
KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING METAL OXIDE CATALYST

(54) 発明の名称: 金属酸化物触媒の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a metal oxide catalyst which is preferably used when acrylic acid or acrylonitrile is produced at high yield by single-step contact oxidation of propane. The method is characterized by using metal tellurium fine particles as the raw material for the oxide catalyst composed of metal elements Mo-V-Nb-Te, which metal tellurium fine particles are obtained by reducing a Te compound with a reducing agent. The metal tellurium fine particles are preferably composed of primary particles having a particle diameter of not more than 4.0 μm . By using a metal oxide obtained by such a method, acrylic acid can be produced from propane by a single-step oxidation process at a high yield not less than 40%.

(57) 要約: 本発明は、プロパンの接触酸化反応により一段でアクリル酸やアクリロニトリルを高収率で製造する際に好適に用いられる金属酸化物触媒の製造法に関する。本発明は、金属元素 Mo-V-Nb-Te からなる酸化物触媒の製造原料として、Te 化合物を還元剤で還元して得られる金属テルルの微細粒子を用いることを特徴とする。好ましい金属テルルの微細粒子は、粒径が 4.0 μm 以下の一次粒子からなるものである。本発明の方法によって得られる金属酸化物を用いれば、一段の酸化反応によりプロパンからアクリル酸を 40% 以上の高収率で得ることができる。



WO 2004/091779 A1

明細書

金属酸化物触媒の製造方法

技術分野

プロパンの気相酸化により一段でアクリル酸を製造することが知られており、この製造法は、従来から知られているプロピレンからアクリル酸を製造する方法と比べて、安価なプロパンを原料として使用できるという長所を有している。プロパンからアクリル酸を製造する酸化反応では、金属酸化物触媒が使用されるのが一般的であった。本発明においては、プロパンからアクリル酸を製造する酸化反応において使用される金属酸化物の製造方法を提案する。本発明の製造方法によって得られる金属酸化物は上記の酸化反応の触媒として用いられ、高い収率でアクリル酸が製造できる。

背景技術

一般にアクリル酸は、触媒の存在下にプロピレンと酸素とを接触反応させてアクロレインを製造し、さらに得られるアクロレインを酸素と接触反応させる二段酸化反応により製造されている。

近年プロパンとプロピレンの価格差、または二段酸化に伴う工程の複雑さ等の問題を解消する目的で、プロパンを出発原料として一段階でアクリル酸を製造する方法が検討されており、その際に使用される触媒に関する提案も多数なされている。その代表例としては、〔V、P、Te〕系、〔Mo、Te、V、Nb〕系および〔Mo、Sb、V、Nb〕系等の複合金属酸化物からなる触媒が挙げられる。

最近、上記の金属酸化物触媒の更なる改良に関する発明が幾つか特許出願されている。特開平10-137585号公報においては、70℃以上の水性媒体中でモリブデン化合物、バナジウム化合物及びアンチモン化合物を反応させて得られる水溶液に、さらにニオブ化合物を混合した後、得られる混合物を蒸発乾固し、さらに高温で焼成する触媒の製造方法が開示されている。

特開平10-230164号公報には、上記特開平10-137585号公報に記載された水性媒体中で各金属化合物を加熱する際に、水性媒体中に分子状酸素を含むガスを吹き込むことが記載されている。そして、この方法で製造した触媒をプロパンの気相接触酸化反応に用いると、アクリル酸の収率が向上することが記載されている。

また、特開平11-285636号公報には、上記特開平10-137585号公報および特開平10-230164号公報に記載されている水性媒体中で各金属化合物を加熱して反応させている反応液に、または反応させた後の反応液に過酸化水素を添加することが記載されている。

しかしながら、上記のいずれの特許公報に記載された触媒を用いる場合でも、プロパンの一段酸化によって得られるアクリル酸の収率は、実用的なアクリル酸製造に必要とされるレベルに達していない。

特開平 11-226408 号公報には、金属テルル粉とその他の元素を含むオキソ酸塩（オキソメタレート）例えばメタパナジン酸アンモニウム、モリブデン酸及びパラモリブデン酸アンモニウム等とを水性媒体中で反応させることにより当該金属粉を反応液中に溶解し、得られた反応液を金属酸化触媒の原料として用いる方法が開示されている。しかしながら、該公報に記載の発明において使用されているテルル粒子の粒径は、 $100\mu\text{m}$ を越えるものであり、水性媒体における反応に長時間を要した。また、得られる金属酸化触媒は、プロパンのアンモ酸化に使用された場合、プロパン転化率 25～30% でまた選択率ほぼ 60% でアクリロニトリルを製造することができるものの、プロパンからアクリル酸を製造する反応に使用された場合には、従来公知の触媒と比較して、性能上大幅な進歩は無かった。

発明の開示

本発明者らは、プロパンの接触酸化反応により一段でアクリル酸及びアクリロニトリルを高収率で製造できる触媒を得るべく鋭意検討した結果、以下の製法によって得られる金属酸化物触媒を見出した。

すなわち、本発明は、下記の組成式で表される金属酸化物触媒を製造するに際し、 Te^{4+} 化合物又は Te^{6+} 化合物を還元剤と水又は有機溶剤との存在下に還元して得られる金属テルルの微粒子を、 Mo 化合物と V 化合物と A 元素を含有する化合物と水との存在下に反応させ、その後乾燥、焼成することを特徴とする金属酸化物触媒の製造方法である。

組成式： MoViTejAkOy

（式中、 A は、 Nb 、 Ta 、 W 、 Ti 、 Zr 、 Re 、 Fe 、 Ni 、 Co 、 Sn 、 Tl 、 Cu 、希土類元素及びアルカリ金属元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素である。 i 及び j は、各々 0.01～1.5 で、かつ $j/i = 0.3 \sim 1.0$ であり、 k は 0.001～3.0、 y は他の元素の酸化状態によって決定される数である）。

また、本発明は下記の組成式で表される金属酸化物触媒を製造するに際し、下記工程（1）、工程（2）、工程（3）、工程（4）及び工程（5）からなる方法を採用することを特徴とする金属酸化物触媒の製造方法である。

工程（1）：還元剤と、水又は有機溶剤の存在下に、 Te^{4+} 化合物又は Te^{6+} 化合物を還元させて金属テルルの微粒子を含む分散液を得る工程

工程（2）：上記工程（1）で得た前記分散液に含まれる未反応の還元剤及び有機溶剤を除去して金属テルルの微粒子を含む水性分散液を得る工程

工程（3）：上記工程（2）で得た金属テルルの微粒子を含む水性分散液と、 Mo^{6+} 化合物及び V^{5+} 化合物とを混合し、 40°C 以上の温度で、1時間以上反応させて反応液を得る工程

工程（4）：上記工程（3）で得た反応液と下記元素 A を含有する化合物とを混合して混合液を得る工程

工程（5）：上記工程（4）で得た混合液を蒸発乾固して得られる乾固物を乾燥し、さらに焼成する工程

組成式： MoViTejAkOy

(式中、Aは、Nb、Ta、W、Ti、Zr、Re、Fe、Ni、Co、Sn、Tl、Cu、希土類元素及びアルカリ金属元素から選ばれる少なくとも1種の元素である。i及びjは、各々0.01～1.5で、かつ $j/i=0.3\sim 1.0$ であり、kは0.001～3.0、yは他の元素の酸化状態によって決定される数である)。

上記製造方法には、金属テルルの一次粒子のサイズが $4.0\mu\text{m}$ 以下である発明を含む。

更に本発明は、上記の方法で製造された金属酸化物触媒の存在下に、プロパンを気相接触反応により酸化又はアンモ酸化することを特徴とするアクリル酸又はアクリロニトリルの製造方法である。

図面の簡単な説明

図1は、実施例1で得られた金属テルルの結晶を示す電子顕微鏡写真である。

図2は、実施例2で得られた金属テルルの結晶を示す電子顕微鏡写真である。

図3は、実施例3で得られた金属テルルの結晶を示す電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための最良の形態

本発明においては、プロパンの気相接触酸化反応に使用する触媒の製造原料として、 Te^{4+} 化合物又は Te^{6+} 化合物（テルルの原子価が4又は6である化合物）を、還元剤と水又は有機溶剤との存在下に還元して得られる金属テルルの微粒子を用いる。

以下、本発明の好ましい実施様態を工程(1)～(5)に分けて説明する。なお、各工程においては、この分野で公知の加熱処理、共沈、乾燥、焼成、水熱合成等の技術手段が制限なく使用できる。

○工程(1)

この工程においては、還元剤と、水または有機溶剤の存在下に、 Te^{4+} 化合物又は Te^{6+} 化合物を還元させて、金属テルルの微粒子を含む分散液を得る。

Te^{4+} 化合物又は Te^{6+} 化合物（テルルの原子価が4又は6の化合物）は、特に制限が無く、具体的には、二酸化テルル、三酸化テルル、四塩化テルル、オルトテルル酸、メタテルル酸、ポリメタテルル酸、テルル酸アンモニウム、テルル酸アルカリ金属、テルル酸亜鉛、テルル酸カルシウム、テルル酸銀、テルル酸タリウム、テルル酸銅、テルル酸マグネシウムなどを挙げることができる。

なお、本発明においては、つぎの工程(2)で塩素等の有害元素を除去することができるので、 Te^{4+} 化合物又は Te^{6+} 化合物として塩素化合物を使用してもよい。

還元剤としては、標準電極に対する酸化還元電位が 0.53V 以下（二酸化テルルの電位は 0.53V 付近）の還元性物質（他の分子に電子を与えやすい性質をもつ原子、分子、イオンである）であれば、何れのものでも使用できる。

還元反応の反応性や水と作用しないことからヒドラジン、ヒドラジニウム塩、ヒドロキシルアミン等が好ましい。具体的には、ヒドラジン酢酸塩、ヒドラジン二臭化水素酸塩、ヒドラジン二塩酸塩、ヒドラジン一塩酸塩、ヒドラジン一水和物、硫酸ヒドラジン、ヒドロキシルアミン、塩化ヒドロキシルアンモニウム、硫酸ヒドロキシルアンモニウムを例示できる。

還元剤の使用量は、還元剤の種類や反応条件にもよって異なる。例えば、ヒドラジンを用的場合、ヒドラジンとテルルのモル比で0.5～4.0が好ましく、1.0～3.0がより好ましい。ヒドラジンの添加量が、0.5モル未満の場合、未反応の二酸化テルルが多く残る。一方、ヒドラジンの添加量が4.0モルを超える場合、それ以上に添加量を増やしても何ら利点が無く、むしろ未反応ヒドラジンを除去するために、余分な手間や洗浄液が必要になる。ヒドラジン以外の還元剤の添加量は、略ヒドラジンに準じる。

還元反応は水や有機溶剤等の液体中で行う。有機溶剤としてはアルコール類、炭化水素類などが好ましい。溶剤の存在によって、テルル化合物が分散され、還元反応が進行しやすくなる。その結果、得られる金属テルルの粒子が均一になる。

テルル化合物の還元条件は、用いるテルル化合物の水又は有機溶剤等に対する溶解性や還元剤の反応性を考慮して適宜選択する。例えば、水溶性のテルル酸を原料のテルル化合物とし、ヒドラジンを還元剤として用いる場合、テルル酸の水溶液に室温でヒドラジンを添加するだけで還元反応が進行し、金属テルルの微粒子が水中に形成される。

有機溶剤に対する溶解性が乏しいテルル化合物として、二酸化テルルを原料のテルル化合物とし、ヒドラジンを還元剤に用いる場合は、還元反応の進行速度は小さい。この場合は、時間を掛けて攪拌し、加熱することにより反応を促進させる必要がある。具体的には、40℃～水の沸点の温度、100～500回/分の攪拌速度で1～20時間反応させ、好ましくは、60℃～水の沸点の温度、200～300回/分の攪拌速度で2～10時間反応させる。

また、還元反応を促進させる方法としては、加熱又は攪拌以外に、テルル化合物、還元剤、水及び／又は有機溶剤の共存下に湿式粉碎する方法がある。そうすることにより、還元反応と粉碎とが同時に進行し、さらに微粒子の金属テルルが得られ、その結果得られる触媒の性能に好ましい影響を与える。

粉碎の際に使用する有機溶剤としては特に制限がないが、常温で液体であり、且つ後工程で容易に除去できる有機溶剤が好ましい。具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール、若しくはヘキサン、シクロヘキサン、トルエン等の炭化水素が好ましい。粉碎時において、水や有機溶剤を共存させることにより、粉碎に伴う表面エネルギーの増大が緩和され、粉碎効率が高まる。

粉碎時のテルル化合物と水又は有機溶剤との混合割合は、テルル化合物100質量部当たり、水又は溶剤10～1000質量部であることが好ましく、水又は溶剤30～300質量部がより好ましい。金属Aに対する水又は有機溶剤の混合割合が10質量部未満の場合は、粉碎物が粉碎容器に付着して粉碎が困難になる。また1000質量部を超える場合は溶剤が粉碎の際の衝撃を吸収して粉碎効率が低下する。

粉碎機は、被粉碎物を収容した容器自体を駆動させて粉碎する型式のものが好ましい。具体的にはボールミル、振動ミルまたは遊星ボールミル等を挙げることができる。粉碎時間は、0.5～24時間が適当である。

上記の還元反応により得られる固形分を乾燥して得られる粉末を粉末X線回折分析すると、該固形分が純粋な六方晶系の金属テルルの結晶であることが分かる。

上記金属テルルの乾燥粉末を電子顕微鏡で観察すると、一次粒子の外観は還元方法の違い

に応じて球状と針状のものとが観察されるが、何れの一次粒子も粒径分布は非常に狭い。また、観察試料によっては一次粒子の凝集が見られるものもあるが、これは試料の乾燥時に生じる現象であり、触媒の製造及び得られる触媒の性能には影響がない。

上記還元反応により得られる金属テルルの一次粒子のサイズは、少なくとも一方向で4.0 μm 以下、好ましくは、2.0 μm 以下の範囲である。一次粒子のサイズの下限は特に無いが、操作のしやすさの観点から0.01 μm 以上が好ましい。一次粒子のサイズが4.0 μm 以上の場合、水又は有機溶剤中の金属テルル粒子の分散性が悪くなり、触媒の製造に悪影響を与え易い。

○工程（2）

工程（2）においては、工程（1）で得た金属テルル微粒子を含む分散液に含まれる未反応の還元剤を除去する。還元反応の媒体として有機溶剤を用いた場合はその溶剤を除去し、後に水を加えて水性分散液を得る。未反応の還元剤及び有機溶剤の除去方法としては、減圧下で溜去する方法や、遠心分離や濾過操作により還元剤及び有機溶剤を分離除去する方法が挙げられる。それらの除去後に、得られる金属テルル微粒子を水に再分散させることにより、金属テルル微粒子の水性分散液を得ることができる。

得られた水性分散液中に還元剤が残存しないことが重要であり、濾過で得られた金属テルル微粒子を十分水洗した後に、水に分散させて水性分散液を得ることが好ましい。

水性分散液における固形分濃度は、金属テルル微粒子1モル当たり水が10～100リットルであることが好ましい。

○工程（3）

工程（3）においては、上記工程（2）で得た金属テルル微粒子を含む還元水性分散液と、 Mo^{6+} 化合物及び V^{5+} 化合物とを混合し、40℃以上の温度で1時間以上反応させる。

Mo^{6+} 化合物としては、モリブデン酸アンモニウム、酸化モリブデン、モリブデン酸等を例示できる。これら化合物の中でも水溶性である点でモリブデン酸アンモニウムが好ましい。

V^{5+} 化合物としては、メタバナジン酸アンモニウム、五酸化バナジウム等が好ましい。

Mo^{6+} 化合物及び V^{5+} 化合物の添加量は、 Mo に対する V および Te の原子比（ i および j ）をそれぞれ0.01～1.5とし、且つ V に対する Te の原子比（ j/i ）を0.3～1.0とする。 Mo 、 V 、 Te が上記範囲を逸脱する場合は所期の性能の金属酸化物触媒を得ることができない。

水性分散液は、操作性を改良する等の目的で必要により更に水を加えて希釈しても良い。反応温度は40℃以上で、好ましくは40～100℃である。加熱時間は1～10時間が好ましく、2～5時間がより好ましい。反応中は、水分散液を攪拌することが好ましい。

○工程（4）

工程（4）においては、上記工程（3）で得た反応液と、後記する金属元素Aを含有する化合物（以下A含有化合物という）とを混合する。混合温度は特に制限がないが、通常は室温でよい。金属元素Aは水溶液又は水分散液の状態で混合することが好ましい。この混合の際に微細な沈澱が生成するため、混合液は通常スラリー状となる。

金属元素Aは、Nb、Ta、W、Ti、Zr、Re、Fe、Ni、Co、Sn、Tl、C

u、希土類元素及びアルカリ金属元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。

本発明において使用するA含有化合物としては、酸化物、硝酸塩、カルボン酸塩、オキソ酸塩、蔞酸塩等がある。不溶性のA含有化合物は水に分散させて混合しても良いが、この場合蔞酸等を併用することにより水に溶解させることができる場合がある。

A含有化合物の混合量は、得られる金属酸化物触媒中における金属の原子比で、Moを1としたとき、金属元素Aが0.001～3.0となる量である。同触媒において、Moを1としたときの金属元素Aの割合が0.001未満の場合は、得られる触媒の劣化が起こり易い。一方、3.0を越える場合は得られる触媒の活性が低くなり、プロパンの転換率が悪くなる。

工程(4)において、工程(3)で得た反応液とA含有化合物とを混合して得た混合液に、さらにアンモニア水と硝酸又は硝酸アンモニウムとを添加することにより、得られる金属酸化物触媒の性能はさらに向上する。アンモニア水、硝酸又は硝酸アンモニウムの好ましい使用量は、金属Aに対してモル比で0.4以上のアンモニアを含む量のアンモニア水、及び金属Aに対してモル比で2.0以上の硝酸イオンを含む量の硝酸又は硝酸アンモニウムである。

○工程(5)

工程(5)においては、上記工程(4)で得たスラリー状の混合液を蒸発乾固し、得られる乾固物を乾燥後、焼成する。上記混合液からの水の除去方法としては、従来公知の蒸発乾固、噴霧乾燥等の種々の方法が挙げられる。蒸発乾固させる場合、混合液を単に加熱して水分を蒸発させても良いが、蒸発乾固中に窒素や空気などの不活性ガスを吹き付けることにより効率的に乾固できる。蒸発乾固の温度は、50～130℃が好ましい。

次に、上記操作によって得られる乾固物を焼成する。焼成は、二段階で焼成することが好ましい。まず酸素存在下で温度250～380℃、好ましくは280～330℃で2～20時間、好ましくは3～10時間焼成する。その後、さらに酸素の存在しない不活性ガス中で温度500～660℃、好ましくは570～620℃で0.5～6時間、好ましくは1～3時間焼成する。これによって、本発明に係る金属酸化物触媒を製造できる。

なお、上記焼成により得られる金属酸化物触媒中の金属元素含有量の決定は、蛍光X線分析によって行うことができる。

上記方法により得られる金属酸化物触媒は、そのままでも使用できるが、適当な粒度に粉碎して触媒の表面積を増大させて使用することが好ましい。粉碎方法としては、公知の乾式粉碎法や湿式粉碎法が採用できる。粉碎装置の具体例としては、乳鉢、ボールミル等が挙げられる。湿式粉碎の場合に、粉碎の助剤として使用する溶媒としては、水、アルコール類などが挙げられる。粉碎後の触媒の粒度としては、20μm以下が好ましく、5μm以下がさらに好ましい。

金属酸化物触媒は、無担体の状態でも使用できるが、適当な粒度を有するシリカ、アルミナ、シリカアルミナ、シリコンカーバイド等の公知の担体に担持させて使用することもできる。担持量も特に制限が無く、従来の担持量に準じる。

上記製造方法により製造した金属酸化物触媒を用いて、プロパンからアクリル酸を製造する方法について説明する。

金属酸化物触媒を充填した反応器にアクリル酸製造原料のプロパン及び酸素ガスを導入することにより、プロパンは金属酸化物触媒により接触酸化されてアクリル酸が生成する。

好ましい反応温度は300～600℃であり、さらに好ましくは350～500℃である。プロパン及び酸素ガスは、別々に反応器に導入して、反応器内で両者を混合してもよく、また予め両者を混合した状態で反応器に導入してもよい。

酸素ガスとしては、純酸素ガス、空気、これらを窒素、スチーム又は炭酸ガス等で希釈したガスを例示できる。

原料として、プロパンおよび空気を使用する場合、空気のプロパンに対する使用割合は、容積比率で30倍以下が好ましく、0.2～20倍がより好ましい。原料ガス全体としての空間速度（以下SVという）としては、1000～8000 hr⁻¹が適当である。空間速度が1000 hr⁻¹未満の場合は、触媒単位質量当たりのアクリル酸の収率が低くなり、8000 hr⁻¹を超える場合は反応率が低下する。

反応器出口から排出される反応ガス中に存在する未反応の原料プロパンや、中間生成物のプロピレンはそのまま燃料とすることもできるが、反応ガス中の他の成分と分離してから反応器へ返送して再利用することもできる。

本発明により製造する金属酸化物触媒は、プロパンのアンモ酸化にも適用でき、高収率でアクリロニトリルを合成することができる。アンモ酸化条件は、略上記プロパンの気相接触酸化条件に準じる。

以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。なお、以下の各実施例（実施例4を除く）及び比較例においては、得られる金属酸化物触媒を構成する各金属のモル比が以下の値となるように各原料を配合した。実施例4で得られた金属酸化物触媒における各金属のモル比は後記のとおりである。

$$\text{Mo/V/Te/Nb} = 1.0/0.25/0.13/0.12$$

各例で得られた金属酸化物触媒は、一旦打錠成形した後、成型物を粉砕することにより、16～30メッシュの大きさにして使用した。

各例で得られた触媒1.1ml（約1.0g）を内径10mmの石英製の反応管に充填した。反応管を400℃に加熱し、反応管内にプロパン6.4容積%、酸素9.6容積%、窒素36.1容積%及び水蒸気47.7容積%の混合ガスを3924/hr⁻¹の空間速度で供給することにより、アクリル酸を製造した。

反応生成物中の各生成成分の組成分析を行った結果に基づき、下式に示すプロパン転化率及びアクリル酸選択率を算出した（いずれもモル基準）。その結果は、実施例4を除き、表1に記載した。表1中、AAはアクリル酸であり、またPはプロパンを示す。

- ・プロパン転化率（%）＝100×（供給プロパン－未反応プロパン）／供給プロパン
- ・アクリル酸選択率（%）＝100×生成アクリル酸／（供給プロパン－未反応プロパン）
- ・アクリル酸収率（%）＝プロパン転化率×アクリル酸選択率／100

○実施例1

500mlのガラス製フラスコに、二酸化テルル3.64g、蒸留水60mlを加え、80℃で300回転／分の速度で攪拌しながら、ヒドラジン－水和物（ヒドラジンとして80

質量%) 2.8 gを添加し、この条件で12時間維持した。時間経過に伴って最初の白色粉末は灰色を経て、最終的に黒色の懸濁物に変化し、その分散液が得られた。

得られた分散液を濾紙で濾過して、黒色の固形物と透明無色の濾液を得た。濾紙の上の固形物を200 mlの蒸留水で洗浄した。洗浄後、濾紙に残っている固形物を蒸留水で薄めながら、サンプル瓶に集めて、水性分散液(金属テルルとして0.28モルを含む)80 mlを得た。

この水性分散液を攪拌しながら2等分した。その半分を50℃で2時間乾燥させた後、X線回折分析、電子顕微鏡観察の試料に用いた。

X線回折分析の結果、得られた黒色の粉末は、 2θ で、22.98、27.52、38.24、40.42、43.32、45.88、49.62°の角度に回折線を示し、二酸化テルルの結晶相は認められず、純粋な金属テルルの結晶であることが分かった。

黒色の粉末の粒子形状は、図1に示すように、径0.1 μm で長さ数 μm の大きさを有する針状結晶で、各結晶の大きさのばらつきは小さかった。

別に、500 mlのガラス製フラスコに、メタバナジン酸アンモニウム2.56 g、モリブデン酸アンモニウム15.45 g及び蒸留水50 mlを加え、水の沸点の温度で攪拌しながら溶解させた。得られた溶液中に、前記の半分の金属テルル含有水性分散液を加え、1時間加熱処理した。その後、得られた反応液を入れたフラスコを氷水で30℃に冷却した。

別に、萘酸4.41 g、ニオブ酸1.74 gを70 mlの蒸留水に溶解して常温の水溶液を調製した。この水溶液を前記反応液に加えた。得られた混合液を10分間激しく攪拌した後、この混合液に硝酸アンモニウム2.5 gを混合した。その後、加熱濃縮し、さらに120℃で蒸発乾固させた。

得られた乾固物を空气中、300℃で5時間焼成した。その後、窒素ガス雰囲気中で600℃で2時間焼成することにより、金属酸化物触媒を得た。前記したように、得られた触媒を16~30メッシュに加工して、アクリル酸の製造反応に使用した。

○実施例2

容積500 mlの粉碎用セラミックス製のポットに、二酸化テルル3.64 g、ヒドラジン-水和物(ヒドラジンとして80質量%)2.8 g及び蒸留水2.6 gを加えて混合した。次いで、径10 mmのジルコニアボール(密度6.0 g/cm^3)25個、径20 mmの同材質のボール5個をポットに入れた。上記のポットを二本の回転ロールの上に置き、170回/分の回転速度で12時間回転させて粉碎処理を行った。

得られた黒色のスラリーを濾紙で濾過して固形物と透明無色の濾液を得た。濾紙の上の固形物を200 mlの蒸留水で洗浄した。その後、固形物を蒸留水に分散させた水性分散液(金属テルルとして0.28モルを含む)80 mlを得た。この水性分散液を攪拌しながら2等分した。

その半分を50℃で2時間乾燥させて得られた黒色の粉末を、X線回折分析、電子顕微鏡観察の測定に供した。X線回折分析の結果は実施例1と同様であり、得られた黒色の粉末は、純粋な金属テルルの結晶であることが分かった。黒色の粉末の粒子形状は、図2に示すように、径約0.1 μm の一次粒子からなる数 μm の大きさを有する凝集体であった。

前記の半分の金属テルル含有水性分散液を用い、実施例 1 と同様に操作して触媒を調製した。得られた触媒を使用して実施例 1 と同様の条件でアクリル酸を製造した。

○実施例 3

500 ml のガラス製フラスコにテルル酸 5.24 g、蒸留水 60 ml を加え、室温で攪拌して溶解させた。この溶液にヒドラジン-水和物（ヒドラジンとして 80 質量%）2.8 g を添加した。無色透明の溶液が還元剤の添加と同時に黒色のスラリーとなった。

得られた黒色のスラリーを濾紙で濾過した。以後、実施例 1 と同様に操作をして図 3 に示すような粒径が約 0.05 μm 程度の微粒子の凝集体を得た。凝集体を実施例 1 と同様な条件で焼成することにより、触媒を製造した。得られた触媒を使用して実施例 1 と同様の条件でアクリル酸を製造した。

○実施例 4

500 ml のガラス製フラスコに、二酸化テルル 3.64 g、蒸留水 60 ml を加え、80℃で 300 回転/分の速度で攪拌しながら、ヒドラジン-水和物（ヒドラジンとして 80 質量%）2.8 g を添加し、この条件で 12 時間維持する。時間経過によって最初の白色粉末は灰色を経て、最終的に黒色の懸濁物の分散液となった。以後、実施例 1 と同様に操作して、金属テルルの水性分散液を得た。

別途、500 ml のガラス製フラスコにメタバナジン酸アンモニウム 2.66 g、モリブデン酸アンモニウム 3.0 g 及び蒸留水 50 ml を加え、水の沸点の温度で攪拌しながら溶解させた。得られた溶液に前記の金属テルル分散液の半分を加え、1 時間の加熱処理を行う。その後、上記の反応液にモリブデン酸アンモニウム 12.45 g を溶解させ、さらに、30% のアンモニア水 1.4 g 滴下し、攪拌しながら、数分が経つと反応液が 60℃になる。

蔞酸 5.89 g、ニオブ酸 2.32 g を 160 ml の蒸留水に溶解して常温の水溶液を調製した。この水溶液を前記反応液に加え、得られた混合液を 10 分間激しく攪拌した後、この混合液に硝酸アンモニウム 3.5 g を混合した。その後、加熱濃縮し、さらに 120℃の乾燥機にて乾固させた。

得られた乾固物を空气中、320℃で 1.5 時間焼成した。その後、590℃で 1.5 時間の条件で焼成することにより金属酸化物触媒を得た。得られた金属酸化物触媒における各金属のモル比は以下のとおりである。

$$\text{Mo/V/Te/Nb} = 1.0/0.26/0.13/0.16$$

実施例 1 と同様な方法によりアクリル酸の製造に上記金属酸化物を触媒として使用した結果、プロパン転化率は 62.7% であり、アクリル酸選択率は 81.8% であり、アクリル酸収率は 51.3% であった。

○比較例 1

500 ml のガラス製フラスコに、メタバナジン酸アンモニウム 2.56 g、モリブデン酸アンモニウム 15.45 g 及び蒸留水 50 ml を加え、水の沸点の温度で攪拌しながら溶解させた。得られた溶液に市販の金属テルルの粉末（平均粒径 150 μm ）1.45 g を加えて 1 時間加熱した。

加熱以後の工程は、全て実施例 1 と同様に操作して触媒を製造した。この触媒を使用して

実施例 1 と同様にしてアクリル酸を製造した。

○比較例 2

比較例 1 において上記の溶液に金属テルルの粉末を添加した後、5 時間加熱したこと以外は、すべて比較例 1 と同様に操作をして触媒を製造した。この触媒を使用して実施例 1 と同様の条件でアクリル酸を製造した。

○比較例 3

5 0 0 m l のガラス製フラスコに、メタバナジン酸アンモニウム 2. 5 6 g、モリブデン酸アンモニウム 1 5. 4 5 g、テルル酸 2. 6 2 g 及び蒸留水 9 0 m l 加え、水の沸点の温度で攪拌しながら溶解させた。得られた溶液を入れたフラスコを氷水で 3 0 °C に冷却した。

別に、蔞酸 4. 4 1 g、ニオブ酸 1. 7 4 g を 7 0 m l の蒸留水に溶解して常温の水溶液を調製し、この水溶液を前記 3 0 °C に冷却した溶液に加えた。得られた混合液を 1 0 分間激しく攪拌した後、この混合液に硝酸アンモニウム 2. 5 g を混合した。その後、加熱濃縮し、さらに 1 2 0 °C で蒸発乾固させた。

得られた乾固物を空气中、3 0 0 °C で 5 時間焼成した。その後、窒素ガス雰囲気中で 6 0 0 °C で 2 時間焼成することにより、金属酸化物触媒を得た。これをアクリル酸の製造反応に使用した結果は表 1 に示すとおりである。

○比較例 4

5 0 0 m l のガラス製フラスコに、メタバナジン酸アンモニウム 2. 5 6 g、モリブデン酸アンモニウム 1 5. 4 5 g、二酸化テルル 1. 8 2 g 及び蒸留水 9 0 m l 加え、水の沸点の温度で 1 時間攪拌した。得られたスラリーを入れたフラスコを氷水で 3 0 °C に冷却した。

別に蔞酸 4. 4 1 g、ニオブ酸 1. 7 4 g を 7 0 m l の蒸留水に溶解して常温の水溶液を調製し、この水溶液を前記 3 0 °C に冷却した溶液に加えた。得られた混合液を 1 0 分間激しく攪拌した後、この混合液に硝酸アンモニウム 2. 5 g を混合した。その後、加熱濃縮し、さらに 1 2 0 °C で蒸発乾固させた。

得られた乾固物を空气中、3 0 0 °C で 5 時間焼成した。その後、窒素ガス雰囲気中で 6 0 0 °C で 2 時間焼成することにより金属酸化物触媒を得た。これをアクリル酸の製造反応に使用した結果は表 1 に示すとおりである。

－表 1－

	P 転化率 %	AA 選択率 %	AA 収率 %
実施例 1	6 0. 3	7 8. 5	4 7. 3
実施例 2	5 8. 6	8 0. 9	4 7. 4
実施例 3	5 6. 0	8 0. 8	4 5. 2
比較例 1	1 5. 5	5 9. 8	9. 3
比較例 2	9. 6	5 7. 5	5. 5
比較例 3	2 5. 6	6 0. 5	1 5. 5
比較例 4	3. 6	5 7. 9	2. 1

産業上の利用可能性

本発明の製造方法によれば、反応性の高い金属テルルの微細粒子を水性媒体中で他の金属化合物と反応させることができ、それによって高性能の金属酸化物触媒を得ることができる。この触媒は、プロパンの気相接触酸化反応によるアクリル酸の製造反応に使用すると、高収率でアクリル酸を得ることができる。また、本触媒は、プロパンのアンモ酸化にて使用でき、高収率でアクリロニトリルを得ることができる。

請求の範囲

1. 下記の組成式で表される金属酸化物触媒を製造するに際し、 Te^{4+} 化合物又は Te^{6+} 化合物を還元剤と水又は有機溶剤との存在下に還元して得られる金属テルルの微粒子を、 Mo 化合物と V 化合物と A 元素を含有する化合物と水との存在下に反応させ、その後乾燥、焼成することを特徴とする金属酸化物触媒の製造方法。

組成式： $MoViTe_jAkO_y$

(式中、 A は、 Nb 、 Ta 、 W 、 Ti 、 Zr 、 Re 、 Fe 、 Ni 、 Co 、 Sn 、 Tl 、 Cu 、希土類元素及びアルカリ金属元素から選ばれる少なくとも1種の元素である。 i 及び j は、各々 $0.01 \sim 1.5$ で、かつ $j/i = 0.3 \sim 1.0$ であり、 k は $0.001 \sim 3.0$ 、 y は他の元素の酸化状態によって決定される数である)

2. 下記の組成式で表される金属酸化物触媒を製造するに際し、下記工程(1)、工程(2)、工程(3)、工程(4)及び工程(5)からなる方法を採用することを特徴とする金属酸化物触媒の製造方法。

工程(1)：還元剤と、水又は有機溶剤の存在下に、 Te^{4+} 化合物又は Te^{6+} 化合物を還元させて金属テルルの微粒子を含む分散液を得る工程

工程(2)：上記工程(1)で得た前記分散液に含まれる未反応の還元剤及び有機溶剤を除去して金属テルルの微粒子を含む水分散液を得る工程

工程(3)：上記工程(2)で得た金属テルルの微粒子を含む水分散液と、 Mo^{6+} 化合物及び V^{5+} 化合物とを混合し、 $40^\circ C$ 以上の温度で、1時間以上反応させて反応液を得る工程

工程(4)：上記工程(3)で得た反応液と下記元素 A を含有する化合物とを混合して混合液を得る工程

工程(5)：上記工程(4)で得た混合液を蒸発乾固して得られる乾固物を乾燥し、さらに焼成する工程

組成式： $MoViTe_jAkO_y$

(式中、 A は、 Nb 、 Ta 、 W 、 Ti 、 Zr 、 Re 、 Fe 、 Ni 、 Co 、 Sn 、 Tl 、 Cu 、希土類元素及びアルカリ金属元素から選ばれる少なくとも1種の元素である。 i 及び j は、各々 $0.01 \sim 1.5$ で、かつ $j/i = 0.3 \sim 1.0$ であり、 k は $0.001 \sim 3.0$ 、 y は他の元素の酸化状態によって決定される数である)

3. 金属テルルの一次粒子のサイズが $4.0 \mu m$ 以下である請求項1乃至2の何れかに記載の金属酸化物触媒の製造方法。

4. 請求項1乃至3の何れかに記載の方法で製造された金属酸化物の存在下に、プロパンを気相接触反応により酸化することを特徴とするアクリル酸の製造方法。

5. 請求項1乃至3の何れかに記載の方法で製造された金属酸化物の存在下に、プロパンをアンモ酸化することを特徴とするアクリロニトリルの製造方法。

図 1

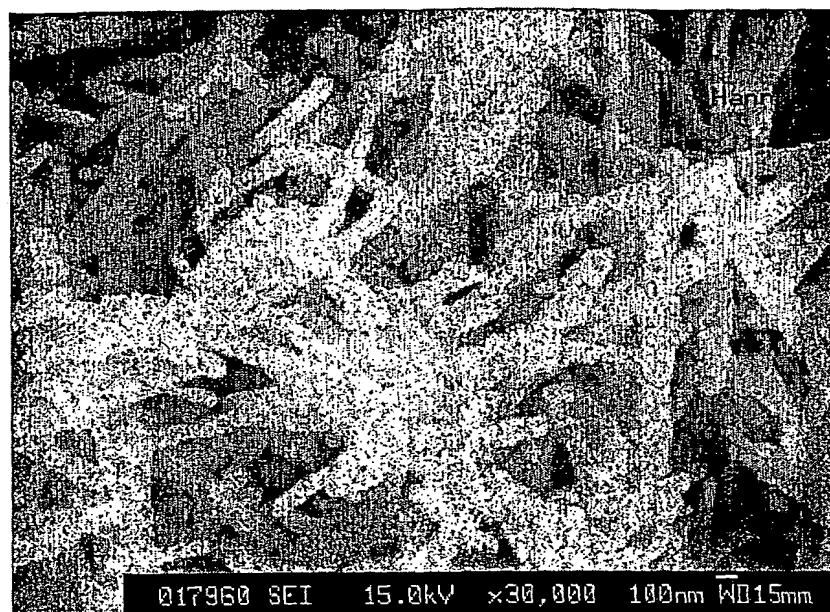


図 2

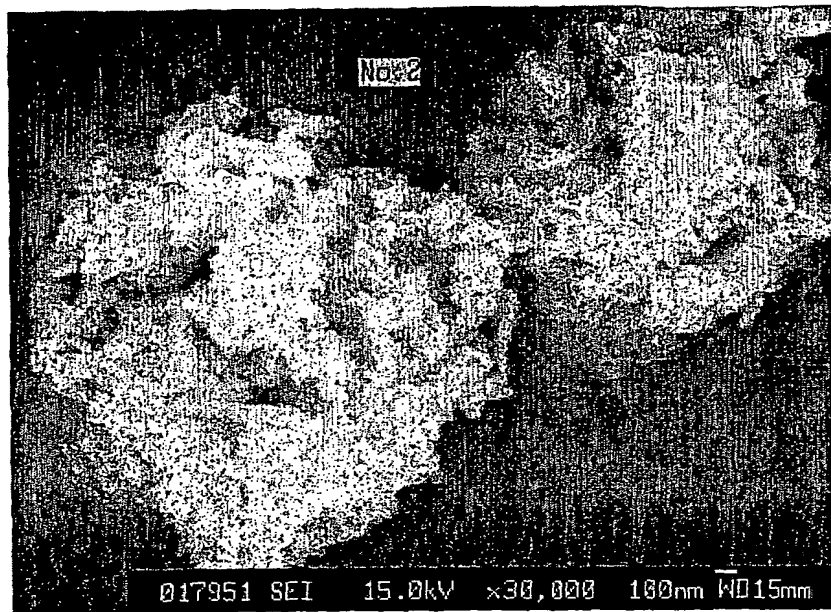
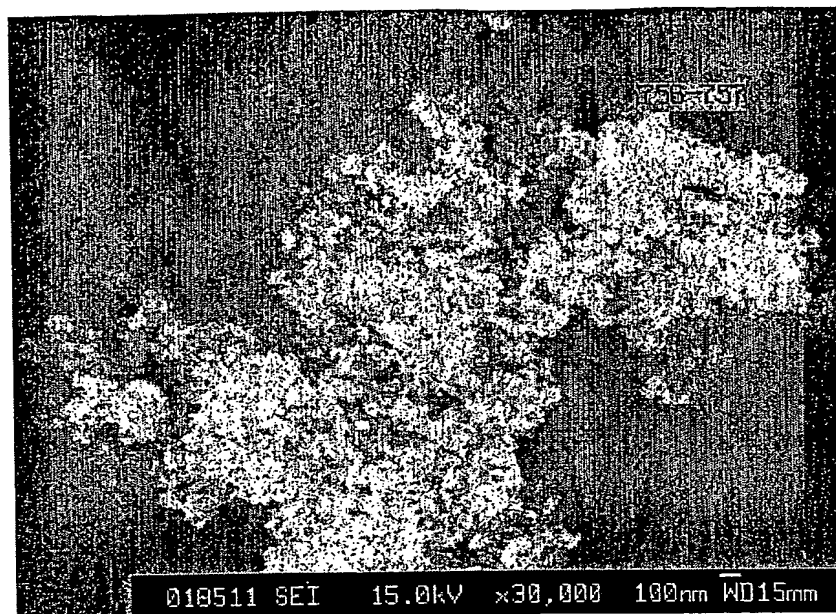


図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005264

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J27/057, 37/16, C07C57/05, 51/215, 255/08, 253/24.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J21/00-38/74, C07C51/00-59/92, 253/00-255/67

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-226408 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 24 August, 1999 (24.08.99), (Family: none)	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 July, 2004 (08.07.04)

Date of mailing of the international search report
27 July, 2004 (27.07.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B01J27/057, 37/16
C07C57/05, 51/215, 255/08, 253/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B01J21/00-38/74
C07C51/00-59/92, 253/00-255/67

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-226408 A (三菱化学株式会社) 1999.08.24 (ファミリーなし)	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.07.2004

国際調査報告の発送日

27.7.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安齋 美佐子

4G

3343

電話番号 03-3581-1101 内線 3416